

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 80102417.5

Anmeldetag: 05.05.80

Int. Cl. 3: **A 01 N 37/22**, A 01 N 43/00,
 A 01 N 47/20, A 01 N 47/30,
 A 01 N 53/00, C 07 C 103/38,
 C 07 C 103/50, C 07 C 103/60,
 C 07 C 103/737, C 07 C 125/065,
 C 07 C 125/067

Priorität: 19.05.79 DE 2920435

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 10.12.80
 Patentblatt 80/25

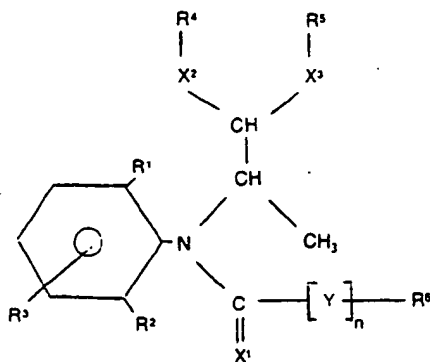
Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**,
 Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

Erfinder: **Ammermann, Eberhard, Dr.**, Sachsenstrasse 3,
 D-6700 Ludwigshafen (DE)
 Erfinder: **Zeeh, Bernd, Dr.**, Thorwaldsenstrasse 5,
 D-6700 Ludwigshafen (DE)
 Erfinder: **Thym, Sabine, Dr.**, Hasenhain 20,
 D-6900 Heidelberg-Dossenheim (DE)
 Erfinder: **Plath, Peter, Dr.**, Berner Weg 24,
 D-6700 Ludwigshafen (DE)
 Erfinder: **Rentzea, Costin, Dr.**, Neuenheimer
 Landstrasse 72, D-6900 Heidelberg (DE)
 Erfinder: **Eicken, Karl, Dr.**, Waldstrasse 63,
 D-6706 Wachenheim (DE)
 Erfinder: **Goetz, Norbert, Dr.**, Schoefflerstrasse 25,
 D-6520 Worms (DE)
 Erfinder: **Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.**, Berliner Platz 7,
 D-6703 Limburgerhof (DE)

2-Aminopropanalacetale, deren Herstellung, sie enthaltende Fungizide, deren Herstellung und Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen.

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropanalacetale der allgemeinen Formel I



worin
 X¹, X² und X³ unabhängig voneinander Sauerstoff oder
 Schwefel,
 Y Sauerstoff, Schwefel oder NR⁷,
 n 0 oder 1,

R¹ C₁-C₄-Alkyl,
 R² Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,
 R³ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl,
 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,
 R⁶ einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Heteroaryl- oder Azolylalkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und des Acetylmethylrestes bedeutet und für den Fall, dass n = 1 ist, R⁶ zusätzlich zu den oben genannten Bedeutungen einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Heteroarylalkylrest bedeutet und
 R⁷ Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, Fungizide, die diese Verbindungen enthalten, Verfahren zu ihrer Herstellung und Anwendung.

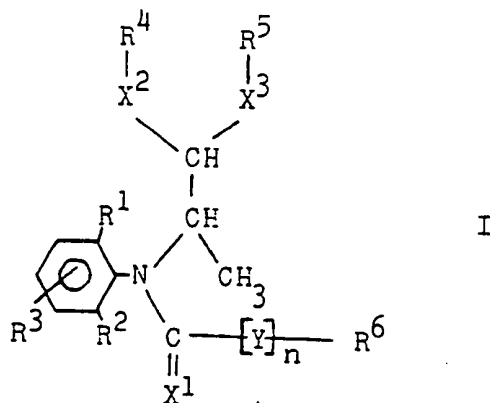
EP 0 019 745 A1

siehe Titelseite

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2-(N-Aryl-, N-acyl)-
-aminopropanalacetale, Verfahren zu ihrer Herstellung,
ihre Anwendung als Fungizide und Verfahren zur Herstellung
von substituierten Anilinen.

10 Es ist bekannt, daß N-Trichlormethylthiotetrahydrophthal-
imid ein gutes Fungizid zur Bekämpfung von pilzlichen
Pflanzenkrankheiten, insbesondere zur Bekämpfung des fal-
schen Mehltaus der Reben ist. (Chemical Week 1972, June 21,
S. 63). Seine Wirkung ist jedoch gegen andere Phycomyceten,
15 z.B. Phytophthora infestans bei Tomaten oder Kartoffeln
nicht befriedigend. Es ist ferner bekannt, daß substituierte
Chloracetanilide, die eine 1,3-Dioxolan-2-yl-methylgruppe
tragen, eine herbizide Wirkung haben (DE-OS 2 405 510).

20 Es wurde nun gefunden, daß neue 2-(N-Aryl-, N-acyl)-
-aminopropanalacetale der Formel I



- worin
 X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,
Y Sauerstoff, Schwefel oder NR^7 ,
5 n 0 oder 1,
 R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,
 R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,
 R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,
10 R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,
15 R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Heteroaryl- oder Azolylalkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und des Acetylmethylrestes bedeutet und für den Fall, daß $n = 1$ ist, R^6 zusätzlich zu den oben genannten Bedeutungen einen gegebenenfalls substituierten Alkinyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Heteroarylalkylrest bedeutet und
20 R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, starke fungizide Eigenschaften aufweisen.
- 25 In der Formel I steht R^1 für einen C_1 - C_4 -Alkylrest, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Butyl. R^2 steht für Wasserstoff, für Halogen, z.B. Fluor, Chlor oder Brom, für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, oder für einen C_1 - C_4 -Alkoxyrest,
30 beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy. R^3 steht für Wasserstoff, Halogen, z.B. Fluor, Chlor oder Brom, oder für einen C_1 - C_4 -Alkylrest beispielsweise, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl. R^4 und R^5 stehen vorzugsweise für gegebenenfalls
35 falls substituierte unverzweigte oder verzweigte Alkyl-

reste mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder iso-Butyl, oder für gegebenenfalls substituierte Arylalkylreste, beispielsweise Benzyl oder 2-Phenylethyl-1.

5

R^4 und R^5 stehen insbesondere auch für eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch Aryl, beispielsweise Phenyl, oder durch Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Ethyl oder

10

Propyl, substituiert sein können.

R^6 steht beispielsweise für einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest, der beispielsweise unverzweigt ist und 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, z.B. Methyl, Ethyl, n-Butyl, n-Decyl oder n-Heptadecyl, oder verzweigt ist und 3 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, beispielsweise Isopropyl, tert.-Butyl, 2-Methylbutyl-1 oder 2-Ethylhexyl-1. R^6 steht beispielsweise auch für einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen

beispielsweise Vinyl, Propen-1-yl, 2-Methylpropen-1-yl, Hexen-1-yl oder Undecen-3-yl oder beispielsweise für einen cyclischen Alkyl- oder Alkenylrest mit 3 bis 10 Ringkohlenstoffatomen beispielsweise für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclohexyl oder Cyclohexen-2-yl, ferner beispielsweise für einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest mit 5 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3, insbesondere 1 bis 2 Heteroatomen im Ring, die gleich oder verschieden sein können und vorzugsweise Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel sind, wie beispielsweise in einem Furan-, Thiophen-, Isoxazol- oder Pyridinrest. Außerdem steht R^6 bevorzugt für einen gegebenenfalls substituierten Azolylalkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und beispielsweise Pyrazolyl, Imidazolyl oder Triazolyl als Azolylrest. Für den Fall, daß $n = 1$ ist, steht R^6 zusätzlich auch für einen gegebenenfalls substituierten Alkinylrest mit 3 bis

35

6 Kohlenstoffatomen beispielsweise für Propin-2-yl-1 oder 1,1-Dimethyl-propin-2-yl-1.

5 Außerdem steht dann R⁶ bevorzugt für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest wie beispielsweise für einen Phenyl- oder Naphthylrest oder für einen gegebenenfalls substituierten Arylalkyl- oder Heteroarylalkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Arylteil bzw. mit 5 bis 6 Ringatomen im Heteroarylteil, von denen 1 bis 3, insbesondere 1 und 2, Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff oder 10 Schwefel sein können, wie beispielsweise in einem Thio-phen-, Isoxazol- oder Pyridinring.

15 Als bevorzugte Substituenten der oben erläuterten für R⁶ stehenden Reste seien beispielsweise genannt: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom; Nitro; ein geradkettiger Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; ein verzweigter oder cyclischer Alkylrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen; ein Alkoxy-, Alkoxyalkoxy- oder Alkylthio- 20 rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine Methoxy-, Äthoxy- oder Isopropoxygruppe oder eine Methylthio-, Äthylthio- oder n-Butylthiogruppe; ein Halogenalkyl-, Halogenalkoxy-, Halogenalkylthio- oder Halogenalkylsulfonylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 9 Halogenatomen, insbeson- 25 dere Fluor oder Chlor, beispielsweise ein Trichlormethyl-, Trifluormethyl- oder Tetrafluoräthoxyrest; eine Formyl-, Cyano- oder Thiocyanatogruppe; ein Alkoxycarbonyl-, Alkoxysulfonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbamoyl-, Amino-, Acylamino- oder ein Alkylaminosulfonylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise ein Methoxycarbo- 30 nyl-, Acetyl-, Propionyl-, N,N-Dimethylcarbamoyl- oder ein Butyrylaminorest; ein Alkylamino-, Dialkylamino- oder ein Azolylrest, beispielsweise ein Methylamino-, Diäthylamino-, Pyrazolyl-, Imidazolyl- oder ein Triazolylrest; 35 ein gegebenenfalls substituierter Phenyl- oder Phenylcar-

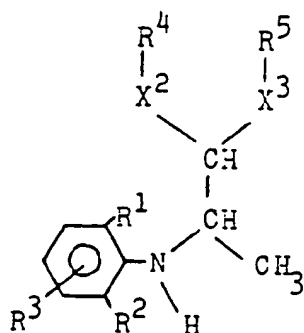
5 bonylrest mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen; ein gegebenenfalls insbesondere in der 4-Stellung substituierter Aryloxy- oder Arylalkyloxyrest, beispielsweise ein 4-Chlorphenoxy- oder ein 2,4-Dichlorphenoxyrest; ein gegebenenfalls substituierter Arylthio, Arylsulfinyl- oder ein Arylsulfonylrest. R^7 steht für Wasserstoff oder einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

10 Die neuen 2-(N-Aryl-, N-acyl-)amino-propanalacetale besitzen im Kohlenstoffatom 2 des Propanals ein Asymmetriezentrum und je nach der Beschaffenheit von R^6 weitere Asymmetriezentren. Mit üblichen Methoden können die optisch
15 reinen Enantiomeren bzw. die Diastereomeren erhalten werden. Die vorliegende Erfindung umfaßt auch diese Verbindungen. Als Fungizide kann man sowohl die reinen Enantiomeren bzw. die einheitlichen Diastereomeren verwenden wie auch die bei der Synthese üblicherweise anfallenden Gemische.

20

Die für die Herstellung der neuen Verbindungen benötigten Aniline der Formel II,

25



II

30

35

in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X^2 und X^3 die oben erläuterten Bedeutungen haben, sind teilweise bekannt. So würde von M. Chastrette (Ann. Chim. (Paris) 7, 643-668 (1962)) die Synthese von 2-(N-2'-Methylphenyl)-aminopropanaldiethylacetal beschrieben (ibd. S. 654, Tabelle II, 4. Zeile) durch Umsetzung von 2-Brompropanaldiethylacetal mit 2-Methylanilin (ibd. S. 656, 657; Ausbeute 24 %) oder durch Reaktion von Methylmagnesiumjodid mit N-Phenyliminoglyoxyldiethylacetal (ibd. S. 658; Ausbeute 72 %).

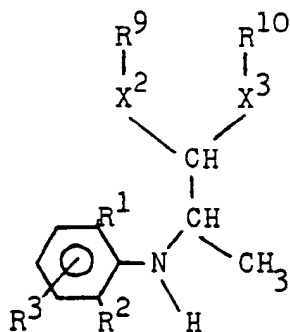
10

Ferner ist ein Teil der als Ausgangsstoffe benutzten Aniline der Formel II Gegenstand der DE-OS 2 802 211. Dort wird ein Anilin mit cyclischer Acetalstruktur beschrieben, und zwar das 2-(N-2-Methyl-6-ethylphenyl)-aminopropanal-ethylenglykolacetal.

15

Es wurde nun gefunden, daß man die Aniline der Formel XII

20



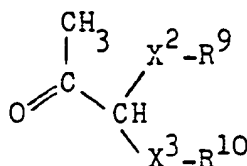
XII

25

worin R^1 , R^2 , R^3 , X^2 und X^3 die oben erläuterten Bedeutungen haben und R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste stehen, vorteilhaft erhält, wenn man ein Methylglyoxalacetal der Formel XIII

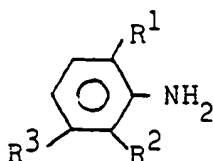
30

35



XIII

mit einem Anilin der Formel XIV



XIV

umsetzt und die als Umsetzungsprodukt erhaltene Schiff'sche Base hydriert, z.B. mit komplexen Hydriden oder auf katalytischem Wege.

In der Formel XII stehen R^9 und R^{10} vorzugsweise für gegebenenfalls substituierte unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder iso-Butyl, oder für gegebenenfalls substituierte Arylalkylreste, beispielsweise den Benzyl- oder den 2-Phenylethyl-1-Rest.

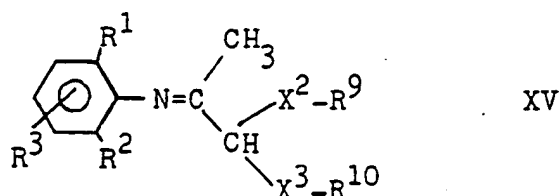
- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Entstehung anorganischer Salze vermieden, die als Nebenprodukte in großen Mengen bei der bekannten Umsetzung von -Halogenpropanalacetalen mit Anilinen durch Umsetzung des entstehenden Halogenwasserstoffs mit anorganischen Hilfsbasen entstehen. Außerdem ist das neue Verfahren einfacher durchzuführen, da auf absolut trockene Reaktionsbedingungen, wie sie die bekannte Grignardreaktion erfordert, verzichtet werden kann. Daher ist das erfindungsgemäße Verfahren umweltfreundlicher und einfacher als die bekannten Verfahren.

Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens ist, daß es nach folgender Arbeitsweise möglich ist, die Aniline der Formel XII in größerem Maßstab als im Labormaßstab herzustellen:

5

1. Herstellung der Schiffschen Base der allgemeinen Formel XV

10



15

durch Erhitzen der Reaktionsmischung am Rückfluß und Wasserauskreisung und

2. anschließende Hydrierung.

Der erste Reaktionsschritt - die Herstellung der Schiff'schen Base - wird beispielsweise so durchgeführt, daß man 1 Mol des Anilins der Formel XIV mit 0,9 bis 1,5 Mol des Methylglyoxalacetals der Formel XIII in einem Lösungsmittel gegebenenfalls unter Zusatz eines Katalysators umsetzt und die Reaktion bei einer Temperatur von 40 bis 200°C, vorzugsweise von 50 bis 120°C, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchführt. Zweckmäßig verwendet man unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel. Als Lösungsmittel kommen z.B. in Frage:

30

Aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylol, Isopropylbenzol, Methylnaphthalin; aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Heptan, Pinan, Nonan, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedepunktintervalls von 70 bis 190°C, Cyclohexan, Methyl-

35

cyclohexan, Dekalin, Hexan, Ligroin, 2,2,4-Trimethylpentan, 2,2,3-Trimethylpentan, 2,3,3-Trimethylpentan, Octan; und entsprechende Gemische. Zweckmäßig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 150 bis 10 000 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 300 bis 600 Gewichtsprozent, bezogen auf Ausgangsstoff XIV.

Die Umsetzung kann wie folgt durchgeführt werden: Ein Gemisch der Ausgangsstoffe XIII, XIV und das Lösungsmittel werden während 2 bis 15 Stunden bei der Reaktionstemperatur gehalten. Vorteilhaft kann man das entstehende Wasser noch während der Reaktion kontinuierlich, z.B. durch azeotrope Destillation, mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Cyclohexan, entfernen. Dann kann die Schiff'sche Base aus dem Gemisch in üblicher Weise, z.B. durch fraktionierte Destillation, abgetrennt und mit der isolierten, gereinigten Schiff'schen Base der zweite Schritt der Umsetzung durchgeführt werden. Diese Arbeitsweise wird man aber in der Regel schon aus wirtschaftlichen Gründen nicht wählen, sondern vorteilhaft nach der Herstellung der Schiff'schen Base das Lösungsmittel abdestillieren, ein für die Hydrierung geeignetes Lösungsmittel zusetzen und die Hydrierung bei der Reaktionstemperatur durchführen.

Für die Hydrierung eignen sich sowohl die Reduktion mit komplexen Hydriden wie NaBH_4 oder LiAlH_4 als auch die katalytische Hydrierung.

Die Reduktion mit Natriumborhydrid wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man in einem Lösungsmittel die Schiff'schen Basen mit 0,2 Mol bis 1 Mol, vorzugsweise 0,25 bis 0,5 Mol, Natriumborhydrid pro Mol Schiff'sche Base bei einer Temperatur zwischen -20 und $+20^\circ\text{C}$ drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich umsetzt.

Bei der katalytischen Hydrierung werden dem Reaktionsgemisch am Anfang und im Verlauf der Umsetzung solche Mengen an Wasserstoff zugeführt, daß sich bei der Umsetzungstemperatur stets ein entsprechender Reaktionsdruck, zweckmäßig zwischen 150 und 300 bar, einstellt. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, vorzugsweise von 25 bis 160°C, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt. Zur entsprechenden Druckeinstellung können auch inerte Gase wie Stickstoff verwendet werden.

Geeignete Lösungsmittel für beide Verfahrensvarianten sind solche, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind, wie Alkanole und Cycloalkanole z.B. n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Glykol, Glycerin, n-Propanol, Isopropanol, Amylalkohol, Cyclohexanol, 2-Methyl-4-pentanol, Äthylen-glykolmonoäthyläther, 2-Äthylhexanol, Methylglykol und insbesondere Äthanol, Methanol; cyclische Äther wie Tetrahydrofuran oder Dioxan. Es kommen auch die schon für den ersten Reaktionsschritt genannten Lösungsmittel in Betracht. Bevorzugt werden die für den ersten Reaktionsschritt genannten Lösungsmittelmengen verwendet.

Zur katalytischen Hydrierung wird der Katalysator in der Regel in einer Menge von 5 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Schiff'sche Base, verwendet. Er kann im Gemisch mit einem für die Umsetzung geeigneten Trägermaterial, z.B. Siliciumdioxid, zur Anwendung gelangen, wobei zweckmäßig die Menge des Katalysators 10 bis 40 Gewichtsprozent des Gemisches von Katalysator und Träger beträgt.

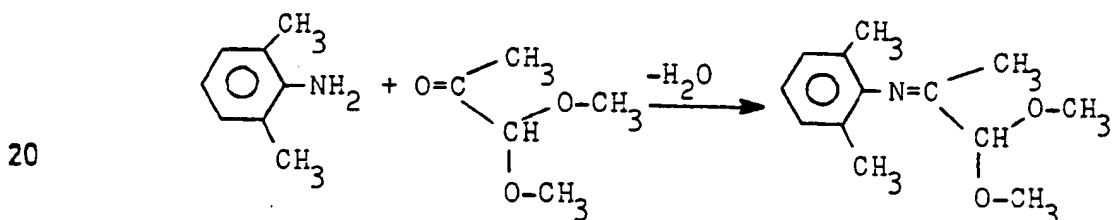
Zweckmäßig verwendet man Kupferchromitkatalysatoren, z.B. entsprechende Kupfer-Chromoxidkatalysatoren wie die von H. Adkins verwendeten Kupferchromite. Sie enthalten bei-

spielsweise Kupfer-Chrom-Spinell (CuCr_2O_4) oder Gemische
im Verhältnis 5 CuO : 4 Cr_2O_3 bzw. gehen von solchen Ver-
bindungen aus und können noch andere Oxide, hauptsächlich
die der Erdalkalimetalle wie Barium, Calcium oder Mag-
nesium, enthalten.

Bezüglich der Herstellung von Kupferchromitkatalysatoren
wird auf Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie,
Band 4/2, Seiten 180 bis 183 und Journal of Applied
Chemistry, Band 5 (1955), Seiten 289 bis 295, verwiesen.

Folgende Verfahrensbeschreibung erläutert die Herstellung
von Anilinen der Formel XII:

1. Reaktionsschritt

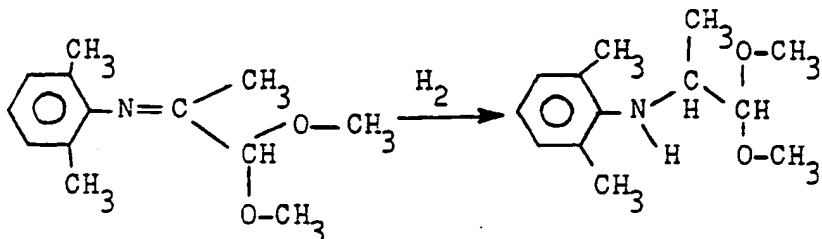


121 Teile (Gewichtsteile) 2,6-Dimethylanilin, 118 Teile
Methylglyoxal dimethylacetal und 0,2 Teile p-Toluolsulfon-
säure werden in 500 Teilen Cyclohexan für 4 Stunden am
Rückfluß erhitzt bis 18 Teile Wasser azeotrop abdestilliert
und aus dem Destillat abgetrennt sind. Dann wird das Lö-
sungsmittel abdestilliert und der Rückstand direkt weiter-
umgesetzt.

Ausbeute: 212 Teile (96 %) Schiff'sche Base.

2. Reaktionsschritt

a) Katalytische Hydrierung



Ein Hydrierautoklav mit einem Volumen von 1000 Raumteilen wird mit 200 Teilen der Schiff'schen Base aus 2,6-Dimethylanilin und Methylglyoxaldimethylacetal, die in 500 Teilen Tetrahydrofuran gelöst sind, und 15 Teilen Adkins-Katalysator (Kupferchromit in pulverisierter Form) gefüllt.

Anschließend wird der Autoklav auf 160°C erhitzt und Wasserstoff bis zum Erreichen eines Druckes von 200 bar aufgepreßt. Sobald die Wasserstoffaufnahme beendet und ein konstanter Druck erreicht ist (nach ca. 7 Stunden), wird abgekühlt und aufgearbeitet.

Der Katalysator wird vom Reaktionsgemisch durch Filtration abgetrennt. Aus dem Filtrat werden durch destillative Reinigung 129 Teile 2-(N-2',6'-Dimethylphenyl)-aminopropanal-dimethylacetal, $K_{p_{0,4}} = 90$ bis 91°C, erhalten. Die Ausbeute beträgt 64 % d. Th.

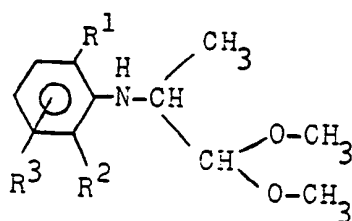
b) Reduktion mit NaBH_4

220 Teile der Schiff'schen Base aus 2,6-Dimethylanilin und Methylglyoxaldimethylacetal werden in 1000 Teilen Methanol gelöst und bei 0°C portionsweise mit 57 Teilen Natriumborhydrid versetzt. Nach dem Rühren über Nacht wird das Lö-

5 sungs-
mittel abdestilliert, der Rückstand in 1000 Teilen
Wasser gelöst und die Lösung viermal mit 300 Teilen Meth-
ylenchlorid extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Meth-
ylenchlorids verbleiben als Rückstand 205 Teile Rohprodukt,
das bei 81°C/0,1 mm destilliert wird.
Ausbeute: 182 Teile (81 %).

Analog können folgende Aniline der Formel XII hergestellt
werden:

10 Tabelle I

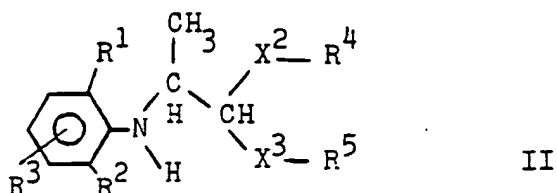


20

	R ¹	R ²	R ³	Kp °C mbar
	CH ₃	H	H	75/0,1
	C ₂ H ₅	H	H	84/0,1
	CH ₃	C ₂ H ₅	H	86-88/0,1
25	CH ₃	H	5-tert-C ₄ H ₉	100-102/0,1
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	92-93/0,1
	CH ₃	Cl	H	90-92/0,1
	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	115/0,3
30	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	94/0,4

Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I kann man herstellen, indem man ein Anilin der Formel II

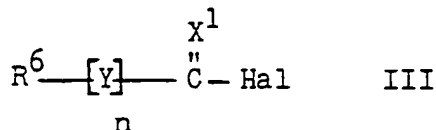
5



10 worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X^2 und X^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

a) mit einem Säurehalogenid der Formel III

15



oder

20

b) mit einem Säureanhydrid der Formel IV

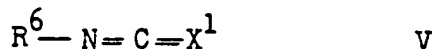


25

oder

c) mit einem Isocyanat der Formel V

30



worin X^1 , Y, n und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gegebenenfalls unter Zusatz einer anorganischen oder organischen Base und gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers,

35

5 bei Temperaturen zwischen 0 und 120°C umgesetzt. Zu den bevorzugten Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln gehören Halogenkohlenwasserstoffe, beispielsweise Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichloräthan, Chlorbenzol; aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Petroläther, Benzol, Toluol oder Xylole; Ester wie Essigsäureäthylester; Nitrile wie Acetonitril; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Ketone wie Aceton oder Methyläthylketon; Äther wie Diäthyläther, 10 Tetrahydrofuran oder Dioxan oder entsprechende Gemische.

15 Zweckmäßig verwendet man das Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel in einer Menge von 100 bis 2000 Gew.%, vorzugsweise 100 bis 1000 Gew.%, bezogen auf die Einsatzstoffe II bzw. III, IV oder V.

20 Geeignete anorganische oder organische Basen, die gegebenenfalls auch als säurebindende Mittel bei der Reaktion verwendet werden können, sind beispielsweise Alkalicarbonate wie Kalium- oder Natriumcarbonat; Alkalihydride wie Natriumhydrid oder tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N-Methylpiperidin oder Pyridin; Azole wie 1,2,4-Triazol oder Imidazol. Es können aber auch andere übliche 25 Basen verwendet werden.

30 Als Reaktionsbeschleuniger kommen vorzugsweise Metallhalogenide wie Natriumbromid oder Kaliumjodid, Azole wie Imidazol oder 1,2,4-Triazol oder Pyridine wie 4-Dimethylaminopyridin oder Kombinationen dieser Reaktionsbeschleuniger in Frage.

Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 120°C in einem Zeitraum von 1 bis 60 Stunden durchgeführt, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich.

5

Man verfährt im allgemeinen so, daß man auf 1 Mol der Verbindung II jeweils 0,9 bis 1,3 Mol der Verbindungen III bzw. IV bzw. V sowie 0,5 bis 2 Mol Base und gegebenenfalls 0,01 Mol bis 0,1 Mol eines Reaktionsbeschleunigers ein-

10

setzt.

In einer bevorzugten Form des erfindungsgemäßen Verfahrens vermischt man den Ausgangsstoff II gegebenenfalls mit einer Base und gegebenenfalls mit einem Verdünnungsmittel, gibt dann den Einsatzstoff III bzw. IV, bzw. V und gegebenenfalls einen Reaktionsbeschleuniger zu und hält das Reaktionsgemisch für 0,5 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 Stunden, bei der Reaktionstemperatur, die zwischen 0 und 120°C liegen kann.

15

20

Zur Isolierung der neuen Verbindungen wird gegebenenfalls das Verdünnungsmittel entfernt, der Rückstand in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und mit wäßriger, verdünnter Säure, dann mit wäßriger verdünnter Lauge sowie mit Wasser gewaschen, um die überschüssige Base und die Ausgangsstoffe II, III, IV und V zu entfernen.

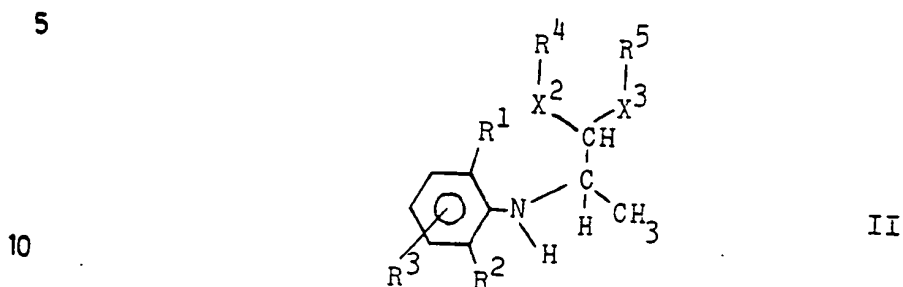
25

Die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibenden Produkte bedürfen im allgemeinen keiner weiteren Reinigung, können aber nötigenfalls nach bekannten Methoden wie Umkristallisation, Extraktion oder Chromatographie weiter gereinigt werden.

30

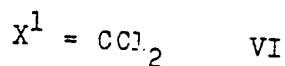
35

Es wurde weiterhin gefunden, daß man eine Teilmenge der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I herstellen kann, indem man ein Anilin der Formel II

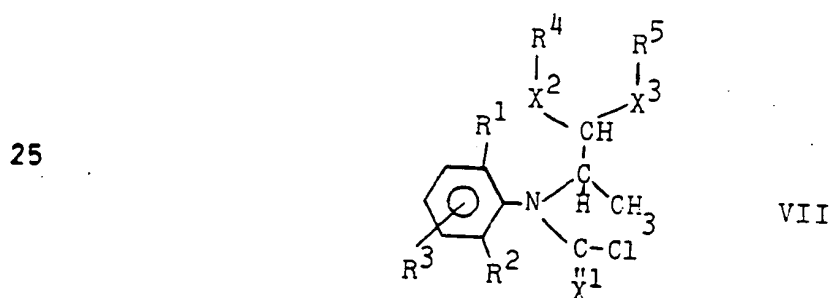


worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X^2 und X^3 die oben erläuterten Bedeutungen haben, zunächst

15 a) mit einem Phosgen der Formel VI



20 worin X^1 die oben angegebene Bedeutung hat, zu einer Verbindung der Formel VII umsetzt

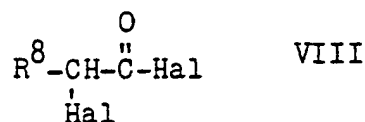


oder

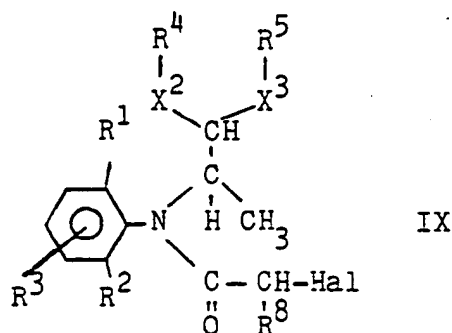
30

35

b) mit einer Verbindung der Formel VIII



worin R^8 für Wasserstoff steht oder die für R^6 angegebenen Bedeutungen hat und Hal ein Halogenatom bedeutet, zu einer Verbindung der Formel IX umsetzt



und dann die Verbindungen der Formeln VII bzw. IX mit nucleophilen Verbindungen der Formel X



worin R^6 und Y die oben erläuterten Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Base gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen -20 und $+100^\circ\text{C}$ umgesetzt.

Zu den bevorzugten Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln und zu den anorganischen oder organischen Basen gehören die oben erläuterten.

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird beispielsweise bei Temperaturen zwischen -20 und +100°C durchgeführt, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich.

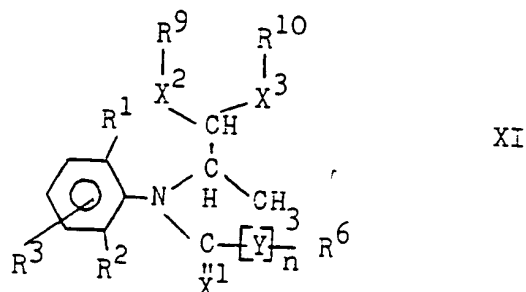
5

Für die Isolierung der Endprodukte gelten die oben gegebenen Erläuterungen.

10

Eine weitere Untergruppe der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I erhält man, indem man Verbindungen der Formel XI

15



20

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^9 , R^{10} , X^1 , X^2 , X^3 , Y und n die oben erläuterten Bedeutungen haben mit 1,2- oder 1,3-Diolen, -Dithiolen oder -Mercaptoalkoholen zu cyclischen Acetalen bei Temperaturen zwischen 0 und 120°C gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers umacetalisiert.

25

Zu den oben genannten 1,2- oder 1,3-Diolen, -Dithiolen oder -Mercaptoalkoholen gehören beispielsweise Ethylenglykol, Mercaptoethanol, Ethandithiol-1,2, Propylenglykol-1,2, Propan-diol-1,3, Propandithiol-1,3, 2-Methyl-, 2-phenylpropandiol-1,3, 2-Methyl-2-mercaptoethanol-1, Butandiol-1,3, Butandiol-2,3 und Neopentylglykol.

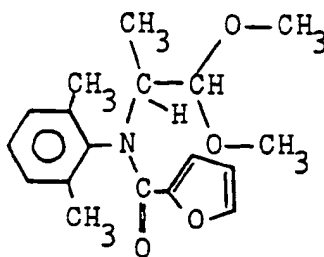
30

35

- Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel eignen sich die oben genannten Flüssigkeiten oder die 1,2- oder 1,3-Diole, -Dithiole oder -Mercaptoalkohole bei Anwendung in stöchiometrischer Menge oder im Überschuß.
- 5 Als Reaktionsbeschleuniger eignen sich Lewis- oder Protonensäuren, beispielsweise ZnCl_2 , AlCl_3 oder BF_3 oder Mineralsäuren oder Sulfonsäuren. Für die Isolierung der Endprodukte gelten die obigen Erläuterungen.
- 10 Weitere Untergruppen der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I erhält man, wenn man je nach der funktionellen Beschaffenheit von R^6 übliche chemische Folgereaktionen vornimmt.
- 15 Die Herstellung der neuen Verbindungen wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1

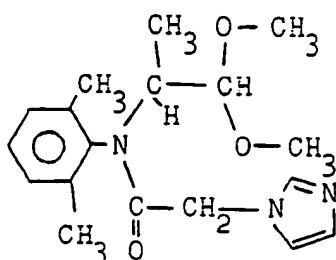
20



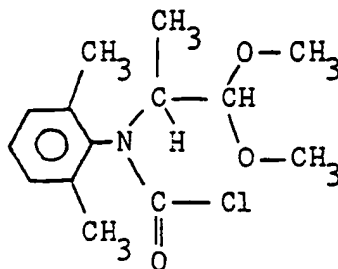
25

- 33,5 Teile (Gewichtsteile) 2-(N-2',6'-Dimethylphenyl)-aminopropanaldimethylacetal werden in 300 Teilen Toluol gelöst und mit 2 5 Teilen Triethylamin versetzt. Bei der Zugabe von 20 Teilen Furan-2-carbonsäurechlorid steigt die
- 30 Temperatur auf 30°C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 2 Stunden bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch zweimal mit 100 Teilen 2N-Salzsäure, zweimal mit 100 Teilen 2N-Natronlauge und zweimal mit
- 35 100 Teilen Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird das

Beispiel 2



Ber.:	C 65,2	H 7,6	N 12,6
Gef.:	C 64,8	H 7,8	N 12,1.

Beispiel 3

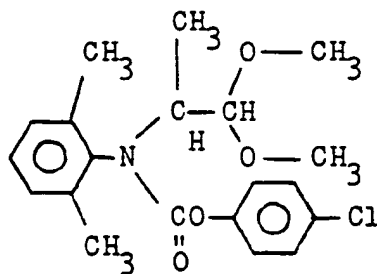
10

- a) Zu einer Lösung von 45 Gewichtsteilen Phosgen in 200 Teilen Toluol wird bei -10°C eine Lösung von 85 Teilen 2(N-2',6'-Dimethylphenyl)-aminopropanal-dimethylacetal in 150 Teilen Toluol zugetropft.

15

Man rührt 4 Stunden nach, wobei die Temperatur auf Raumtemperatur ansteigt. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert. Es bleiben 120 Teile des N(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1',1'-dimethoxy-2'-propyl)carbaminsäurechlorids als braunes Öl zurück, dessen UR-Spektrum keine NH-Bande mehr aufweist.

20



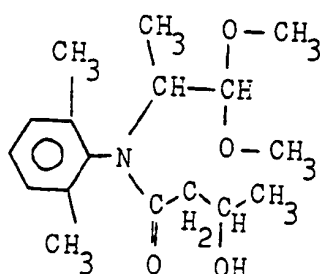
25

- b) Zu einer Lösung von 30 Teilen Natrium-4-chlorphenolat in 200 Teilen Tetrahydrofuran wird eine Lösung von 54 Teilen N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1',1'-dimethoxy-2'-propyl)-carbaminsäurechlorid in 100 Teilen Tetrahydrofuran getropft und über Nacht nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt, in Methylen-

35

chlorid gelöst, zweimal mit Wasser gewaschen, getrock-
net und eingeengt. Das verbleibende Öl wird an
Kieselgel chromatographisch mit Cyclohexan mit stei-
gendem Essigsäureethylester-Zusatz als Elutionsmittel
gereinigt. Man erhält 10 Teile des O-(4-Chlorphenyl)-
-N-(2',6'-dimethylphenyl)-N-(1'',1''-dimethoxy-2''-pro-
pyl)-carbamats als analysenreines Öl;
 $n_D^{20} = 1.5425$.

10 Beispiel 4



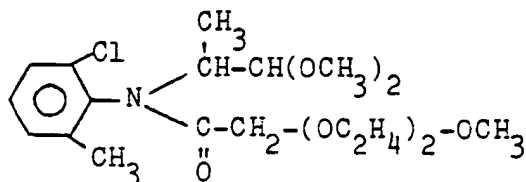
Zu einer Lösung von 61,4 Teilen 2,6-Dimethyl-N-(1',1'-di-
methoxy-2'-propyl)-acetoacetanilid in 500 Teilen Methanol
werden bei 0 bis +5°C portionsweise 7,6 Teile Natrium-
borhydrid gegeben. Nach dem Rühren über Nacht werden
40 Teile Eisessig zugesetzt und das Reaktionsgemisch zur
Trockne eingeengt. Der Rückstand wird in 500 Teilen Di-
ethylether und 400 Teilen 10%iger wäßriger Natriumcarbonat-
lösung gelöst. Die organische Phase wird abgetrennt,
getrocknet und eingeengt.

Man erhält 50,2 Teile (81 % der Theorie) 2,6-Dimethyl-N-
-(1',1'-dimethoxy-2'-propyl)-3''-hydroxybutyranilid als
analysenreines Öl.

Das als Ausgangsprodukt verwendete 2,6-Dimethyl-N-(1',1'-
dimethoxy-2'-propyl)-acetoacetanilid wird wie folgt
hergestellt:

Zu einer Lösung von 111,5 Teilen 2-(N-2',6'-Dimethyl-phenyl)-amino-propanaldimethylacetal in 250 Teilen Toluol werden 3 Teile Triethylamin und bei 80 - 90°C unter Rühren 39,5 Teile Diketen getropft. Anschließend wird für 3 Stunden nachgerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird einmal mit 2 normaler Salzsäure und zweimal mit Wasser ge-
waschen, getrocknet und eingeengt. Man erhält 121,8 Teile (78,8 % der Theorie) 2,6-Dimethyl-N-(1',1'-dimethoxy-2'-propyl)-acetoacetanilid als analysenreines Öl.

Beispiel 5



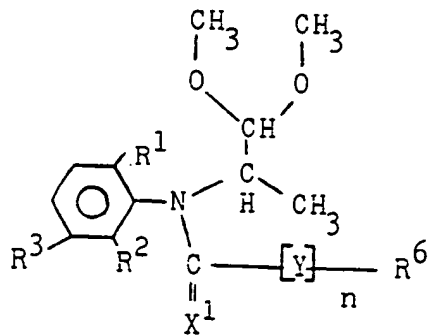
Zu einer Lösung von 36,5 Teilen 2-(N-2-Methyl-6-chlorphenyl)-aminopropanaldimethylacetal in 200 Teilen Methylenchlorid werden 16,5 Teile Triethylamin gegeben. Unter Rühren und Kühlung werden 29,4 Teile 3,6,9-Trioxadecansäurechlorid zugetropft und über Nacht nachgerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Es verbleiben 30 Teile (2-Methyl-6-chlor-N-(1'-1'-dimethoxy-2'-propyl)-)-2,6,9-trioxadecansäureanilid als analysenreines Öl ($n_D^{20} = 1.5042$).

Analog werden folgende Verbindungen hergestellt:

Tabelle 2

5

10








15



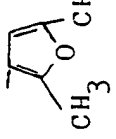
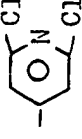
20



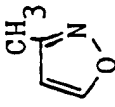
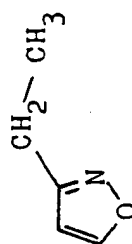
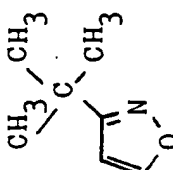
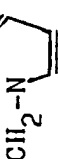
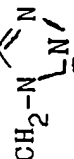
25

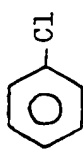
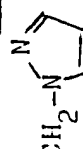
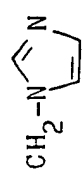
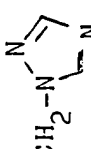



30

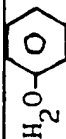
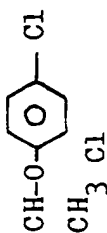
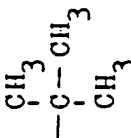
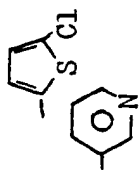
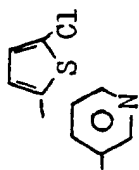
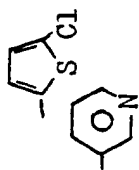
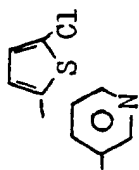
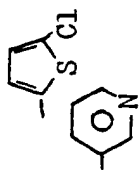
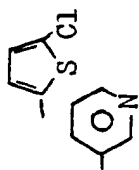
35

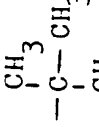
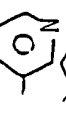
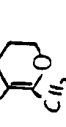
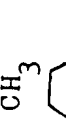

35	30	25	20	15	10	5	5	
Nr.	R ¹	R ²	R ³	X ¹	Y	n	R ⁶	Kp/n _D ²⁰
6	CH ₃	Cl	H	O	-	O	CH ₂ OCH ₃	1,5235
7	CH ₃	H	5-tert-C ₄ H ₉	O	-	O	CH ₂ OCH ₃	Harz
8	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	"	O	-	O	CH ₂ -OCH ₃	143/0,15 mbar
9	CH ₃	H	H	O	-	O	CH ₂ -OCH ₃	1,5080
10	CH ₃	CH ₃	H	O	-	O	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	1,5000
11	CH ₃	CH ₃	H	O	-	O	CH ₂ -CHOH-C ₂ H ₅	
12	CH ₃	CH ₃	H	O	-	O	CH ₂ -CH(OCOCH ₃)-CH ₃	öl
13	CH ₃	CH ₃	H	O	-	O	CH ₂ -CH-CH ₃ 	
14	CH ₃	CH ₃	H	O	-	O	CH ₂ -CH ₃	1,5055
15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	O	-	O		168-171/0,1 mbar
16	CH ₃	H	H	O	-	O		Fp 88°C
17	CH ₃	H	5-tert-C ₄ H ₉	O	-	O		1,5208
18	CH ₃	Cl	H	O	-	O		1,5445

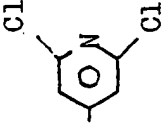
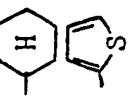

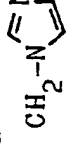

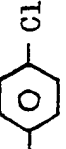

35	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Nr.	R ¹	R ²	R ³	X ¹	Y	n	R ⁶	Kp/n _D ²⁰																			
19	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0	CH ₂ OCH ₃																				
20	CH ₃	Cl	H	O	-	0	CH ₂ OC ₂ H ₄ OCH ₃	1,5045																			
21	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	O	-	0																					
22	CH ₃	C ₂ H ₅	H	O	-	0	CH ₂ OC ₂ H ₄ OCH ₃																				
23	CH ₃	C ₂ H ₅	H	O	-	0																					
24	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0	CH ₂ (OC ₂ H ₄) ₂ OCH ₃	1,4982																			
25	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	O	-	0																					
26	CH ₃	C ₂ H ₅	H	O	-	0																					
27	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0	CH ₂ OC ₂ H ₄ OCH ₃	1,4990																			

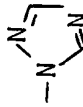
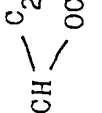
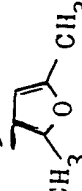

Nr.	R ¹	R ²	R ³	X ¹	Y	n	R ⁶	10	5
								Kp/n _D ²⁰	
28	CH ₃	C ₂ H ₅	H	O	-	O	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ 	Öl	
29	CH ₃	CH ₃	H	O	-	O		Öl	
30	CH ₃	CH ₃	H	O	-	O		165 - 170/ 0,01 mbar	
31	CH ₃	CH ₃	H	O	-	O		178 - 182/ 0,005 mbar	
32	CH ₃	CH ₃	H	O	-	O		167 - 168/ 0,005 mbar	
33	CH ₃	CH ₃	H	O	-	O		Fp 85	
34	CH ₃	CH ₃	H	O	-	O		Fp 167	


35	30	25	20	15	10	5		
r Nr.	R ¹	R ²	R ³	X ¹	Y	n	R ⁶	Kp/n _D ²⁰
35	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0	CH ₂ -S- 	1,5610
36	CH ₃	C ₂ H ₅	H	O	-	0	CH ₂ -N- 	
37	CH ₃	C ₂ H ₅	H	O	-	0	CH ₂ -N- 	
38	CH ₃	C ₂ H ₅	H	O	-	0	CH ₂ -N- 	
39	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0	CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	n _D ²⁵ = 1,5050
40	CH ₃	CH ₃	H	O	S	1	1-C ₃ H ₇	1,4984
41	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	O	-	0	CH ₂ S- 	
42	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0		1,5130
43	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0		Fp 46 - 52
44	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0	CH ₂ -Br	Wachs
45	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0	CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃	1,4910

5	10	15	20	25	30	35
Kp/n _D ²⁰	R ⁶	n	Y	X ¹	R ²	R ¹
1,5385		0	-	0	CH ₃	CH ₃
1,5440		0	-	0	CH ₃	CH ₃
1,4978		0	-	0	CH ₃	CH ₃
1,5025		1	N	0	CH ₃	CH ₃
		0	-	0	C ₂ H ₅	CH ₃
		0	-	0	CH ₃	C ₂ H ₅
		0	-	0	CH ₃	C ₂ H ₅
1,5429		0	-	0	C ₂ H ₅	CH ₃
1,5280		0	-	0	CH ₃	C ₂ H ₅

Nr.	R ¹	R ²	R ³	X ¹	Y	n	R ⁶	Kp/n _D ²⁰
55	CH ₃	C ₂ H ₅	H	0	-	0		100-106/0,1
56	CH ₃	C ₂ H ₅	H	0	0	1	-C ₂ H ₅	1,4959
57	C ₂ H ₅	CH ₃	H	0	0	1	-CH ₃	1,5007
58	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	0	-	0		
59	CH ₃	CH ₃	H	0	-	0		
60	CH ₃	CH ₃	H	0	-	0	CH ₃	1,5076
61	CH ₃	CH ₃	H	0	0	1		1,5303
62	CH ₃	CH ₃	H	0	S	1	C ₂ H ₅	1,5234
63	CH ₃	CH ₃	H	0	0	1	CH ₃	1,5074
64	CH ₃	CH ₃	H	0	-	0	CH ₂ -S-CH ₃	
65	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	0	-	0	CH ₂ -OCH ₃	1,5028
66	CH ₃	CH ₃	H	0	-	0		1,5590

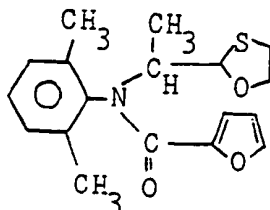
35	Nr.	1	2	3	25	1	Y	20	15	10	5
		R ¹	R ²	R ³		X ¹		n	R ⁶	Kp/n _D ²⁰	
	67	CH ₃	CH ₃	H	0	0	-	0		Fp 68 - 70	
	68	CH ₃	CH ₃	H	0	0	-	0	-(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	1,4900	
	69	CH ₃	CH ₃	H	0	0	-	0	CH=CH-CH ₃	Fp 72 - 80	
	70	CH ₃	CH ₃	H	0	0	-	0		1.4930	
	71	CH ₃	CH ₃	H	0	0	-	0		1,5460	
	72	CH ₃	H	H	0	0	-	0		Harz	
	73	CH ₃	Cl	H	0	0	-	0			
	74	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	0	0	-	0		Fp 82 - 86	
	75	CH ₃	CH ₃	H	0	0	S	1			
	76	CH ₃	CH ₃	H	0	0	-	0			

35	30	25	20	15	10	5		
Nr.	R ¹	R ²	R ³	X ¹	Y	n	R ⁶	Kp/n _D ²⁰
77	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0		
78	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0	CH ₂ -O-CH ₃	1,5071
79	CH ₃	C ₂ H ₅	H	O	-	0	CH ₂ -O-CH ₃	140 - 142/0,2/ mbar
80	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0	CH ₂ -OC ₂ H ₅	öl
81	CH ₃	Cl	H	O	-	0	CH 	
82	CH ₃	Cl	H	O	-	0	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	
83	C ₂ H ₅	CH ₃	H	O	-	0	C ₂ H ₅	1,5280
84	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0		
85	CH ₃	H	5-tert-C ₄ H ₉	O	-	0	CH ₂ -S-CH ₃	
86	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	O	-	0	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	
87	C ₂ H ₅	CH ₃	H	O	-	0	CH ₂ O(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃	
88	CH ₃	Cl	H	O	-	0		

35	30	25	20	15	10	5		
r Nr.	R ¹	R ²	R ³	X ¹	Y	n	R ⁶	Kp/n _D ²⁰
89	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	O	S	1	iso-C ₃ H ₇	
90	CH ₃	Cl	H	O	-	0		
91	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	O	-	0	CH(CH ₃)-CH ₂ -C ₂ H ₅	
92	CH ₃	Cl	H	O	-	0	CH=CH-CH ₃	
93	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	O	-	0	-(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	
94	CH ₃	Cl	H	O	S	1	C ₂ H ₅	
95	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	O	O	1	CH ₃	
96	CH ₃	OCH ₃	H	O	-	0	CH ₂ -OCH ₃	
97	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0	CH(CH ₃)OCH ₃	1,4992
98	CH ₃	CH ₃	H	O	-	0	CHCl-CH ₂ -OCH ₃	

Beispiel 99

5



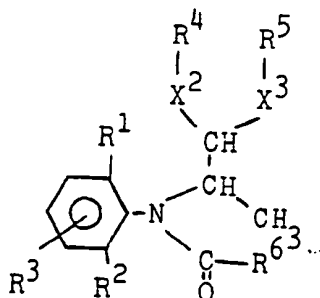
31,7 Teile 2-(N-2',6'-Dimethylphenyl-, N-furan-2"-carbonyl)-
 10 -amino-propanaldimethylacetal (entsprechend Beispiel 1) wer-
 den mit 9 Teilen 2-Mercaptoethanol und einer 0,5 Teilen
 p-Toluolsulfonsäure für 4 Stunden bei 70°C gerührt. Dann
 wird das Reaktionsgemisch in 300 Teilen Methylenchlorid ge-
 15 löst und zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-
 lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen
 und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 18 Teile
 Öl, das aus Diisopropylether kristallisiert.

Man erhält 10,2 Teile Furan-2-carbonsäure-N-(1-(1,3-oxa-
 20 thiolan-2-yl)-ethyl-2',6'-dimethylanilid vom Schmelz-
 punkt 128 - 132°C.

Entsprechend wurden folgende Verbindungen hergestellt:

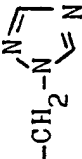
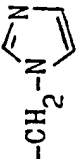
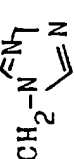
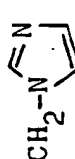
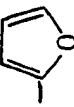



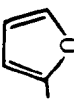
25



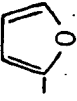
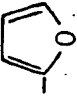
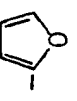
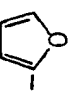
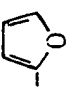
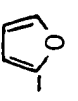
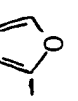
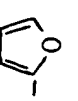

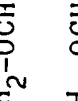

30


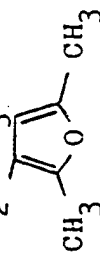



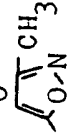


35

Tabelle 3

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X ²	X ³	R ⁶	Fp/n _D ²⁰
100	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	-CH ₂ - 	136-137
101	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	-CH ₂ - 	146
102	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	CH ₂ - 	128 - 130
103	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	CH ₂ - 	Öl
104	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0		82 - 90
105	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		S	0	-CH ₂ -O- 	Wachs
106	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	CH ₂ -OCH ₃	1,5255
107	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0	0	CH ₂ -OCH ₃	1,4980
108	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ - 	CH ₂ - 	0	0		1,5499

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X ²	X ³	R ⁶	n _D ²⁰
109	CH ₃	CH ₃	H	 CH ₂	 CH ₂	O	O	CH ₂ -OCH ₃ 	1,5370
110	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -C(CH ₃)(C ₆ H ₅)-CH ₂ -	-CH ₂ -	O	O		45-53
111	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -C(CH ₃)(C ₆ H ₅)-CH ₂ -	-CH ₂ -	O	O	CH ₂ -OCH ₃ 	1,5470
112	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -	O	O		112-114
113	CH ₃	CH ₃	H	-CH(CH ₃)-CH ₂ -	-CH ₂ -	O	O		1,5300
114	CH ₃	CH ₃	H	-CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-	-CH(CH ₃)-	O	O		1,5320
115	CH ₃	CH ₃	H	-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -	O	O		1,5255
116	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -	O	O		öl
117	CH ₃	CH ₃	H	-CH(CH ₃)-CH ₂ -	-CH ₂ -	O	O	CH ₂ -OCH ₃ 	1,5182
118	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -	O	O	CH ₂ -OCH ₃ 	85-90
119	CH ₃	CH ₃	H	-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -	O	O	CH ₂ -OCH ₃ 	1,4980

35	8	25	20	15	10	5	5	5
r Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X ²	X ³	R ⁶ Fp/n _D ²⁰
120	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	CH ₂ -OCH ₃ öl
121	CH ₃	CH ₃	H	-CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-		0	0	CH ₂ -OCH ₃ 1,5075
122	CH ₃	Cl	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	CH ₂ -OCH ₃ 1,5298
123	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		S	0	CH ₂ -OCH ₃
124	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -		0	0	 103-105
125	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -		0	0	CH ₂ -OCH ₃ 1,5121
126	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	 96-102
127	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -C(CH ₃)(C ₂ H ₅)-CH ₂ -		0	0	CH ₂ -S-CH ₃
128	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	CH ₂ -S-CH ₃
129	CH ₃	CH ₃	H	-CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -		0	0	CH ₂ -O-CH ₃ 1,5127
130	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -C(C ₂ H ₅)(n-C ₄ H ₉)-CH ₂ -		0	0	CH ₂ -O-CH ₃ 105-109
131	CH ₃	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	CH ₂ -OCH ₃ öl
132	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH(C ₆ H ₅)-		0	0	CH ₂ -OCH ₃ 1,543
133	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -C(CH ₃)(n-C ₃ H ₇)-CH ₂ -		0	0	CH ₂ -OCH ₃ 95-97

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X ²	X ³	R ⁶	n	Fp/n _D ²⁰
134	CH ₃	Cl	H	-CH ₂ -C(CH ₃)(C ₆ H ₅)CH ₂		0	0	CH ₂ -OCH ₃	1	1.51448
135	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂		0	0	CH ₂ -OC ₂ H ₅	1	1.5145
136	CH ₃	Cl	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	CH ₂ OC ₂ H ₄ OCH ₃	1	1.5130
137	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	C ₂ H ₄ -O-CH ₃	1	1.5177
138	CH ₃	Cl	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	CH ₂ -(OC ₂ H ₄) ₂ OCH ₃	1	1.5138
139	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	CH ₂ OC ₂ H ₄ OCH ₃	1	1.5130
140	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	CH(CH ₃)OCH ₃	1	1.5135
141	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0	CH ₂ -(OC ₂ H ₄) ₂ -OCH ₃	1	1.5386
142	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0		1	1.5362
143	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0		1	61
144	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0		1	64-70°C
145	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -		0	0		1	

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke fungitoxische Wirkung auf. Sie schädigen Kulturpflanzen in den zur Bekämpfung von Pilzen und Bakterien notwendigen Konzentrationen nicht. Aus diesen Gründen sind sie für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Pilzen geeignet.

Die neuen Wirkstoffe zeigen eine starke fungitoxische Wirksamkeit gegen phytopathogene Pilze, insbesondere aus der Klasse der Phycomyceten. Die beanspruchten Verbindungen sind daher beispielsweise geeignet zur Bekämpfung von *Phytophthora infestans* an Tomaten und Kartoffeln, *Phytophthora parasitica* an Erdbeeren, *Phytophthora cactorum* an Äpfeln, *Pseudoperonospora cubensis* an Gurken, *Pseudoperonospora humuli* an Hopfen, *Peronospora destructor* an Zwiebeln, *Peronospora sparsa* an Rosen, *Peronospora tabacina* an Tabak, *Plasmopara viticola* an Reben, *Plasmopara halstedii* an Sonnenblumen, *Sclerospora macrospora* an Mais, *Bremia lactucae* an Salat, *Mucor mucedo* an Früchten, *Rhizopus nigricans* an Rüben. Die fungiziden Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90 %. Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 und 5 kg Wirkstoff je ha. Ein Teil der Wirkstoffe zeigt kurative Eigenschaften, d.h. die Anwendung der Mittel kann noch nach erfolgter Infektion der Pflanzen durch die Krankheitserreger vorgenommen werden, um einen sicheren Bekämpfungserfolg zu erzielen. Darüber hinaus sind viele der neuen Verbindungen systemisch wirksam, so daß über die Wurzelbehandlung auch ein Schutz oberirdischer Pflanzenteile möglich ist. Ferner lassen sich mit den neuen Verbindungen auch Pilze, die Keimlings- und Auflaufkrankheiten hervorrufen, beispielsweise *Pythium*- und *Aphanomyces*-Arten an Leguminosen und Baumwolle, bekämpfen. Die Aufwandmengen betragen je 100 kg Saatgut

10 bis 200 g Wirkstoff; die Anwendung erfolgt in Form von Saatgutbeizmitteln.

- Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Pflanzen oder Samen durch die Pilze.
- 10 Die erfindungsgemäßen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanz gewährleisten.
- 15 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen - Fettalkohol - Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitaflaugen und Methylcellulose.
- 30

Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, 5 Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- 10 I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 1 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.
- 15 II. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monocethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlage-
- 20 rungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirk-
- 25 stoffs enthält.
- 30 III. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 3 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ein-
- 35 gießen und feines Verteilen der Lösung in 100.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

- IV. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.
- V. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 2 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man ein Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- VI. 3 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 3 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 1 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- VIII. 40 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 2 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfon-

säure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit 100.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,04 Gew.% Wirkstoff enthält.

IX. 20 Teile der Verbindung des Beispiels 3 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

Dithiocarbamate und deren Derivate, wie
Ferridimethyldithiocarbamat,
Zinkdimethyldithiocarbamat,
Manganethylenbisdithiocarbamat,
Mangan-Zink-ethylen-diamin-bis-dithiocarbamat,

- Zinkethylenbisdithiocarbamat,
Tetramethylthiuramdisulfide,
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat)
und
- 5 N,N'-Polyäthylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarba-
mat) und
N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;
- 10 Nitroderivate, wie
Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;
- 15 heterocyclische Strukturen, wie
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,
N-Trichlormethylthio-phthalimid,
2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
- 20 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
O,O-Diäthyl-phthalimidophosphonothioat,
5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-
-triazol,
5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol,
- 25 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin,
1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,
2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,
2-Rhodanmethylthio-benzthiazol,
- 30 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazonon,
Pyridin-2-thio-1-oxid,
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-di-
oxid,
- 35 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,

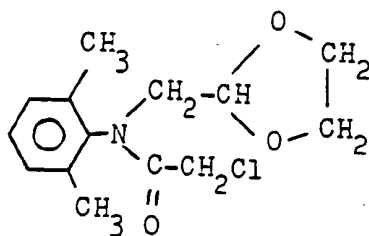
- 2-(Furyl-(2))-benzimidazol,
Piperazin-1,4-diyl-bis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid),
2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol,
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
5 Bis-(p-Chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol

- und verschiedene Fungizide, wie
10 Dodecylguanidinacetat,
3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyäthyl)-glutarimid,
Hexachlorbenzol,
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid,
15 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-cyclohexylamid,
2-Methyl-benzoesäure-anilid,
2-Jod-benzoesäure-anilid,
20 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichloräthan,
2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze.

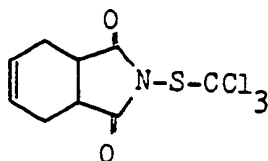
- DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
25 DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester,
5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester,
1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-[1-(4'-chlorphenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-on,
30 1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-[1-(4'-chlorphenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-ol,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,
N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazolyl-harnstoff,
35

N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäure-
amid,
2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxa-
zolidin,
5-Methoxymethyl-5-methyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-
-1,3-oxazolidin,
N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methyl-propyl]-cis-2,6-di-
methylmorpholin.

Für die folgenden Versuche wurden als bekannte Vergleichs-
wirkstoffe die folgenden Verbindungen verwendet.



(Verbindung A)
bekannt aus
DE-OS 24 05 510



(Verbindung B)
bekannt aus
Chem. Week 1972,
June 21, Seite 63.

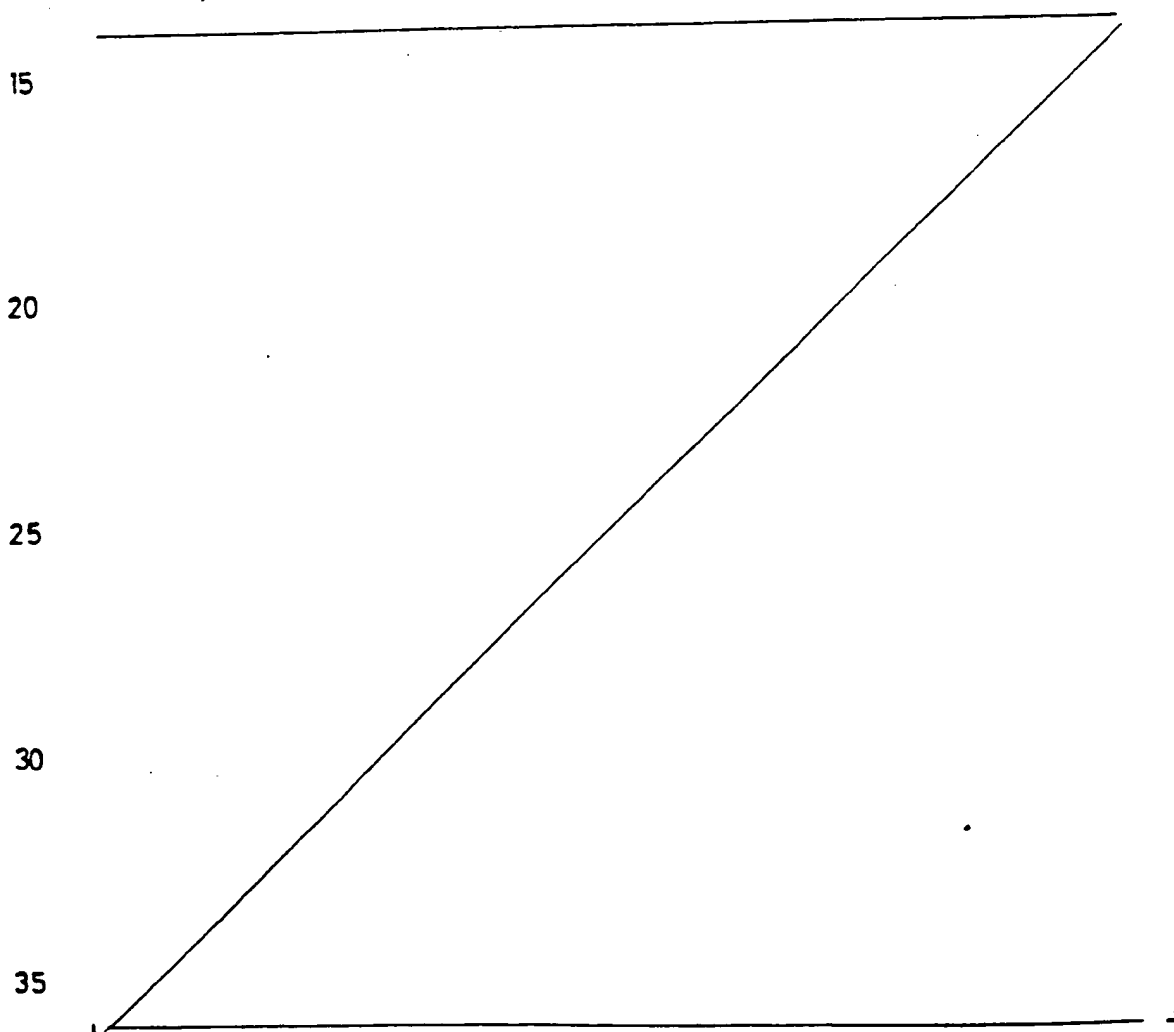
Versuch 1

Fungizide Wirksamkeit gegen *Phytophthora infestans*
an Tomaten

Blätter von Tomatenpflanzen der Sorte "Professor Rudloff"
werden mit wässrigen Suspensionen, die 80 % (Gewichtspro-
zent) des zu prüfenden Wirkstoffes und 20 % Natriumlignin-
sulfonat in der Trockensubstanz enthalten, besprüht. Es

- werden 0,025 und 0,012%ige (Gew.%) Spritzbrühen (berechnet auf die Trockensubstanz) verwendet. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung des Pilzes *Phytophthora infestans* infiziert.
- 5 Die Pflanzen werden dann in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 16 und 18°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hat sich die Krankheit auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die fungizide Wirksamkeit der Substanzen beurteilt
- 10 werden kann:

0 = kein Pilzbefall, abgestuft bis 5 = Totalbefall (Kontrolle)



Wirkstoff		Befall der Blätter nach Spritzung mit ..%iger Wirkstoffbrühe	
		0,025	0,012
5	2	0	0
	6	0	2
	9	0	2
	33	0	1
	34	0	1
10	104	0	0
	111	0	2
	20	1	2-3
	24	1	2
	27	1	2
15	80	0	1
	101	1	2
	102	0	2
	117	0	2
	118	1	2
20	119	0	2-3
Kontrolle (unbehandelt)		5	

25

Versuch 2

Fungizide Wirksamkeit gegen Auflaufkrankheiten an Erbsen

- 30 100 g-Proben Erbsensamen der Sorte "Senator" werden in Glasflaschen etwa 5 Minuten lang mit 300 mg (= 0,3 Gew.%) Beizmittelaufbereitungen, die 40 % (Gew.%) Wirkstoff in der Trockensubstanz enthalten, sorgfältig geschüttelt. Danach werden jeweils 100 Samen in Saatkisten 3 cm tief
- 35

und mit einem Abstand von 3 bis 5 cm in eine Komposterde
eingesät, die eine starke natürliche Verseuchung mit den
Pilzen *Pythium spec.*, *Aphanomyces spec.* und *Fusarium oxy-*
5 *sporum* aufweist. Die Kästen werden im Gewächshaus bei
Temperaturen von 17 bis 20°C aufgestellt. Nach einer
Versuchsdauer von 21 Tagen wird die Anzahl gesunder
Erbsenpflanzen ermittelt.

10	Wirkstoff	..% gesunde Pflanzen nach 21 Tagen in Komposterde
	20	96
	42	96
	78	94
	A (bekannt)	15
15	B (bekannt)	63
	Kontrolle (unbehandelt)	8
	Kontrolle (sterilisierte Komposterde)	98

20

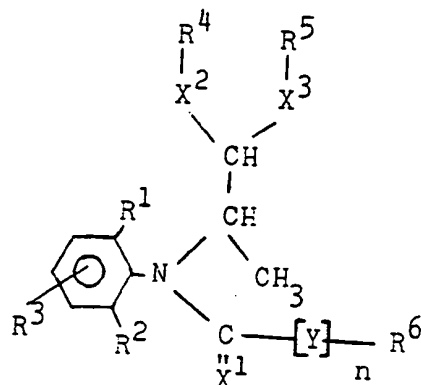
25

30

35

Patentansprüche

1. 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropanalacetale der allgemeinen Formel I



worin

X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

n 0 oder 1,

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

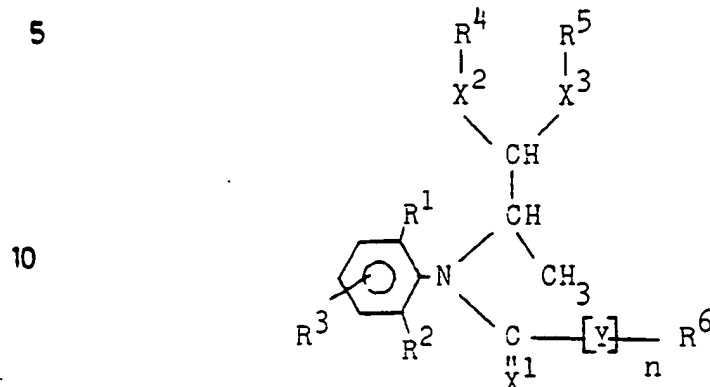
R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,

R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und

R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet.

2. Fungizid, enthaltend ein 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropanalacetal der Formel



15 worin

X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

n 0 oder 1,

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,

20 R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,

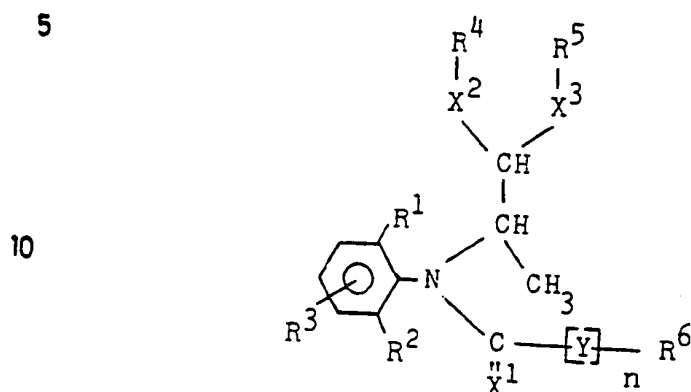
R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,

25 R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und

30 R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet.

35

3. Fungizid, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und ein 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropalacetal der Formel

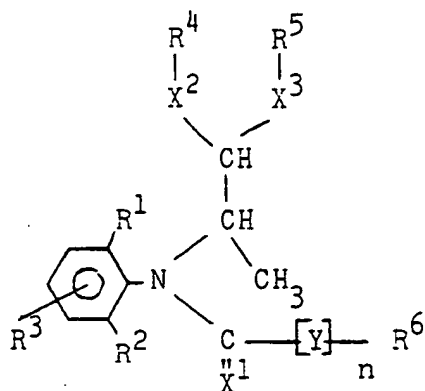


- 15 worin
 X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,
 n 0 oder 1,
 R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,
 R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,
 R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,
 R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten
25 oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,
 R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und
30 R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet.
- 35

4. Verfahren zur Herstellung eines Fungizids, dadurch gekennzeichnet, daß man einen festen oder flüssigen Trägerstoff vermischt mit einem 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropanalacetal der Formel

5

10



15

worin

X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

n 0 oder 1,

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,

20

R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,

25

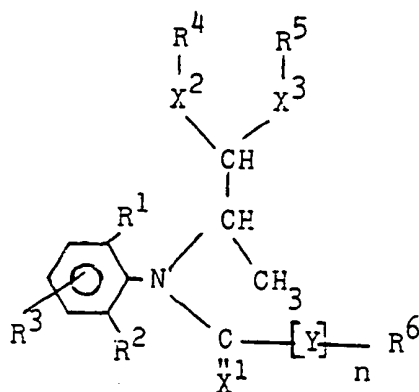
R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und

30

R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet.

35

5. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Gegenstände behandelt mit einem 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropanalacetal der Formel



worin

X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

n 0 oder 1,

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

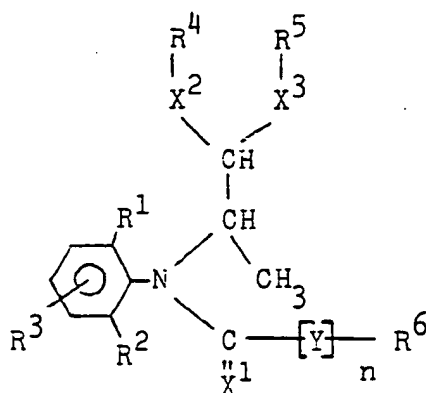
R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,

R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und

R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet.

5



15

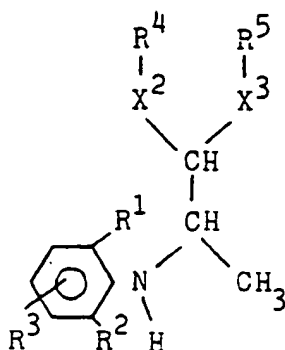
20

25

30

35

5

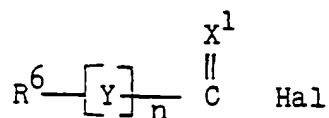


10

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X^2 und X^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

a) mit einem Säurehalogenid der Formel

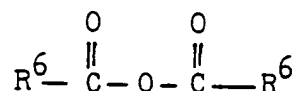
15



oder

20

b) mit einem Säureanhydrid der Formel



25

oder

c) mit einem Isocyanat der Formel

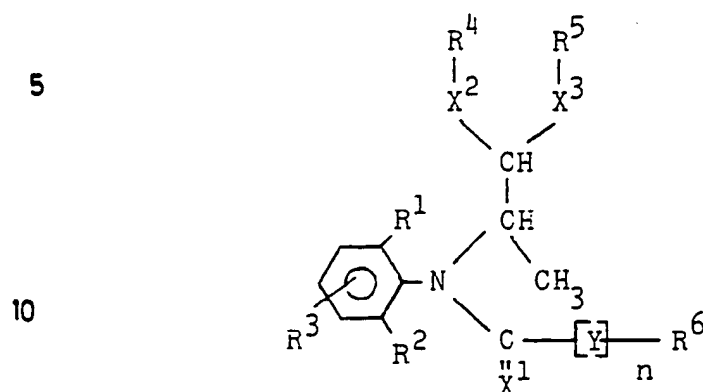


30

worin X^1 , Y , n und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gegebenenfalls unter Zusatz einer anorganischen oder organischen Base und gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen 0 und 120°C umgesetzt.

35

7. Verfahren zur Herstellung eines 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropanalacetal der Formel



worin

X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

n 0 oder 1,

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,

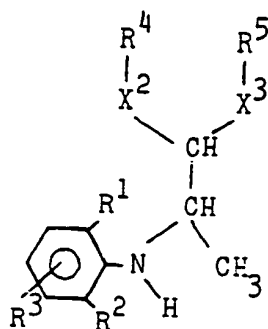
R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,

R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-,

R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein Anilin der Formel

5

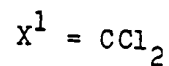


10

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X^2 und X^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, zunächst

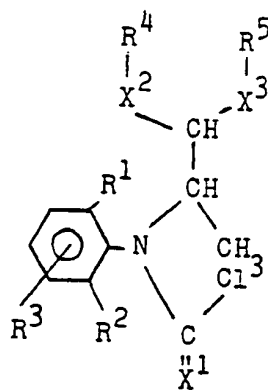
a) mit einem Phosgen der Formel

15



worin X^1 die oben angegebene Bedeutung hat, zu einer Verbindung der Formel

20



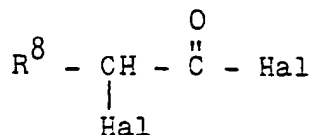
25

umsetzt

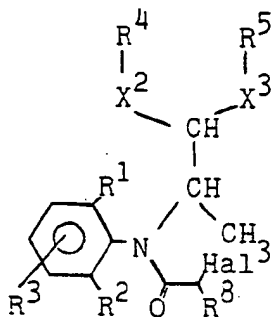
30

35

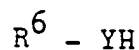
b) mit einer Verbindung der Formel



worin R^8 für Wasserstoff steht oder die für R^6 angegebenen Bedeutungen hat und Hal ein Halogenatom bedeutet, zu einer Verbindung der Formel umgesetzt

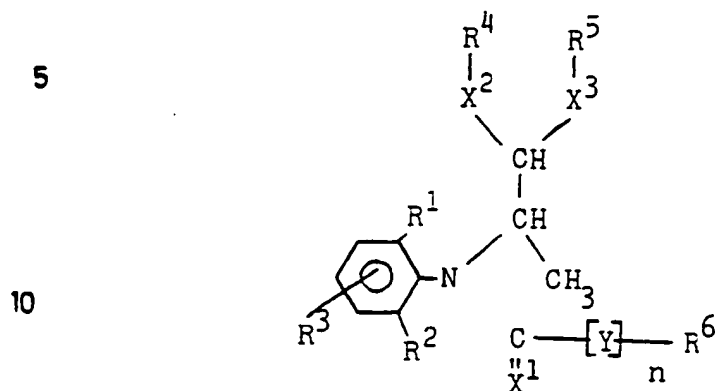


und dann die oben genannten Verbindungen der Formeln mit nucleophilen Verbindungen der Formel



worin Y und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Base, gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen -20 und $+100^\circ\text{C}$ umgesetzt.

8. Verfahren zur Herstellung eines 2-(N-Aryl-, N-acyl)-
-aminopropanalacetal der Formel



worin

15 X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

n 0 oder 1,

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alk-oxy,

20 R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,

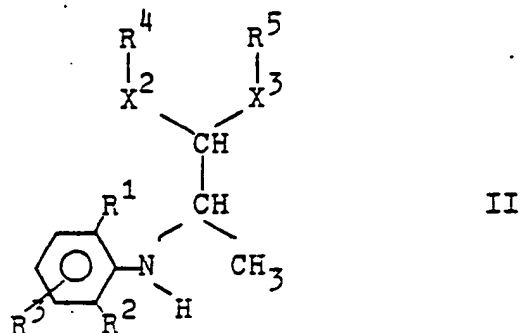
R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituier-
te Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten
oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines ge-
gebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituier-
ten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes
sind,

25 R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Al-
kenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-,
Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroaryl-
alkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und

30 R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe be-
deutet,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein Anilin der
Formel II

5



10

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X^2 und X^3 die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, zunächst

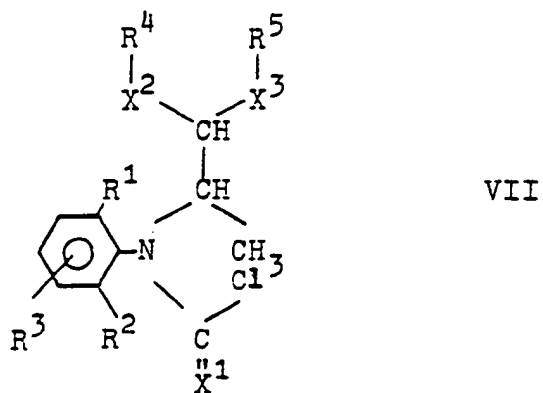
a) mit einem Phosgen der Formel VI

15



worin X^1 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, zu einer Verbindung der Formel VII umsetzt

20



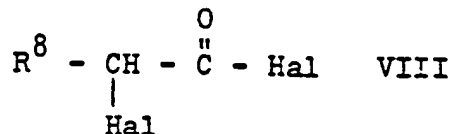
25

oder

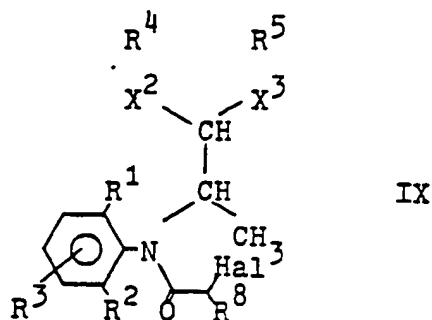
30

35

b) mit einer Verbindung der Formel VIII



worin R^8 für Wasserstoff steht oder die für R^6 angegebenen Bedeutungen hat und Hal ein Halogenatom bedeutet, zu einer Verbindung der Formel IX umsetzt



und dann die Verbindungen der Formeln VII bzw. IX mit nucleophilen Verbindungen der Formel X

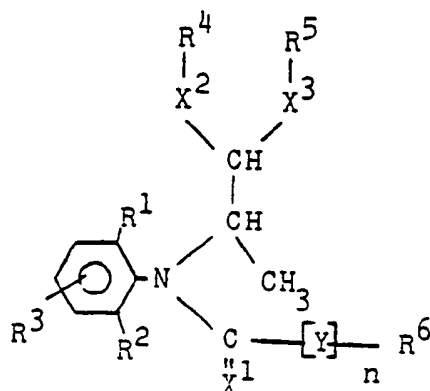


worin Y und R^6 die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Base, gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen -20 und $+100^\circ\text{C}$ umsetzt.

9. 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropanalacetal ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-(N-2',6'-Dimethylphenyl-, N-methoxyacetyl)-aminopropanaldimethylacetal, 2-(N-2',6'-Dimethylphenyl-, N-furan-2"-carbonyl)-aminopropanaldimethylacetal, 2-Methoxyessigsäure-N-(1-(1,3-dioxolan-2-yl)-ethyl)-2',6'-dimethylanilid, Furan-2-carbonsäure-N-(1-(1,3-dioxolan-2-yl)-ethyl)-2',6'-dimethylanilid und 2-Methoxyessigsäure-N-(1-(5-methyl-5-phenyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethyl)-2',6'-dimethylanilid.
10. Fungizid, enthaltend ein 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropanalacetal ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-(N-2',6'-Dimethylphenyl-, N-methoxyacetyl)-aminopropanaldimethylacetal, 2-(N-2',6'-Dimethylphenyl-, N-furan-2"-carbonyl)-aminopropanaldimethylacetal, 2-Methoxyessigsäure-N-(1-(1,3-dioxolan-2-yl)-ethyl)-2',6'-dimethylanilid, Furan-2-carbonsäure-N-(1-(1,3-dioxolan-2-yl)-ethyl)-2',6'-dimethylanilid und 2-Methoxyessigsäure-N-(1-(5-methyl-5-phenyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethyl)-2',6'-dimethylanilid.

Patentansprüche (fassung Österreich)

1. Fungizid, enthaltend ein 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropanalacetal der Formel



worin

X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

n 0 oder 1,

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,

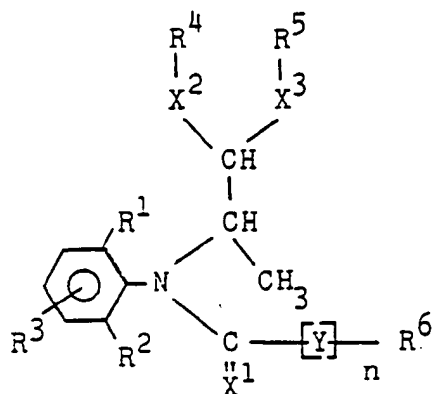
R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und

R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet.

2. Fungizid, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und ein 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropalacetal der Formel

5

10



15

worin

X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

20

n 0 oder 1,

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,

25

R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,

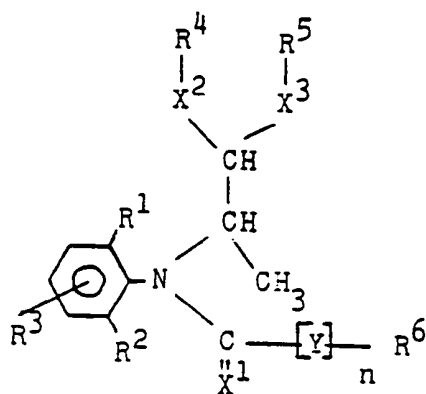
30

R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und

35

R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet.

3. Verfahren zur Herstellung eines Fungizids, dadurch gekennzeichnet, daß man einen festen oder flüssigen Trägerstoff vermischt mit einem 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropanalacetal der Formel



worin

X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

n 0 oder 1,

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,

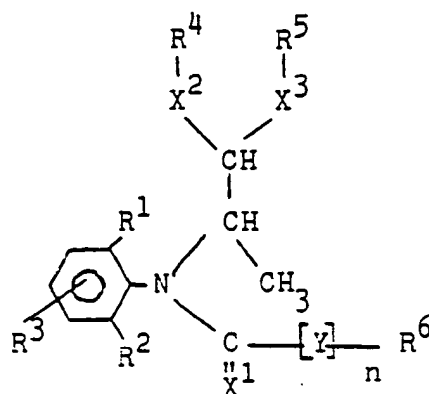
R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und

R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet.

4. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Gegenstände behandelt mit einem 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropanalacetal der Formel

5

10



15

worin

X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

20

n 0 oder 1,

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,

25

R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,

30

R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und

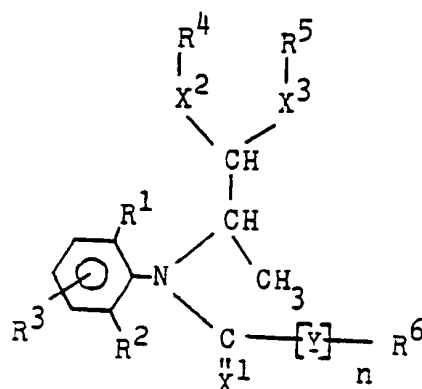
35

R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet.

5. Verfahren zur Herstellung eines 2-(N-Aryl-, N-acyl)-
-aminopropanalacetal der Formel

5

10



worin

15

X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

n 0 oder 1,

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

20

R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,

25

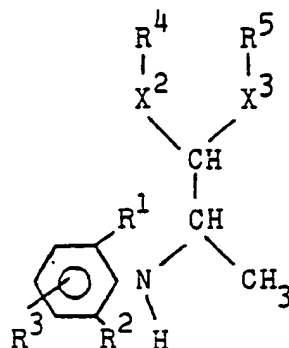
R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und

30

R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Anilin der Formel

35

5

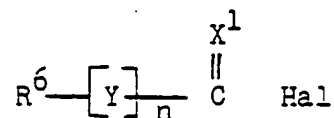


10

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X^2 und X^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

a) mit einem Säurehalogenid der Formel

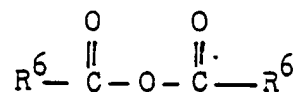
15



oder

20

b) mit einem Säureanhydrid der Formel



25

oder

c) mit einem Isocyanat der Formel



30

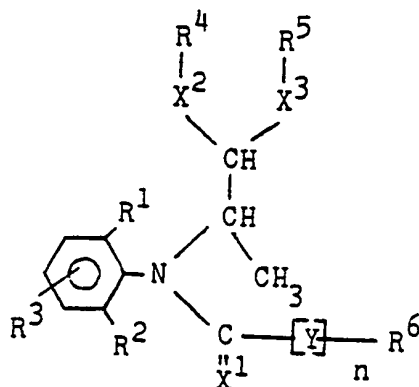
worin X^1 , Y , n und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gegebenenfalls unter Zusatz einer anorganischen oder organischen Base und gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen 0 und 120°C umgesetzt.

35

6. Verfahren zur Herstellung eines 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropanalacetal der Formel

5

10



worin

15

X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

n 0 oder 1,

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

20

R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,

25

R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-,

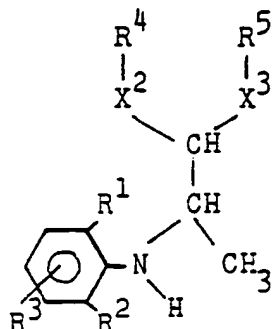
30

R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein Anilin der Formel

35

5

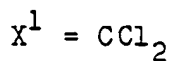


10

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X^2 und X^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, zunächst

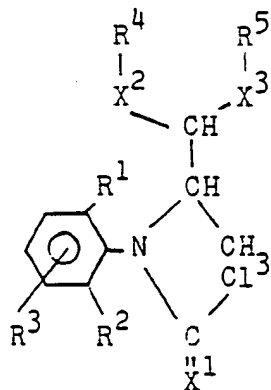
a) mit einem Phosgen der Formel VI

15



worin X^1 die oben angegebene Bedeutung hat, zu einer Verbindung der Formel

20



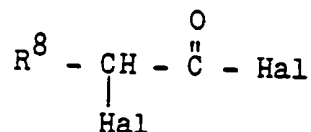
25

umsetzt

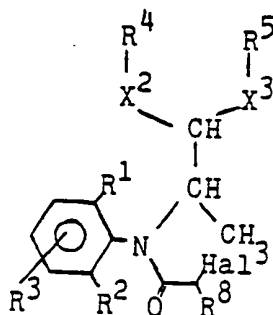
30

35

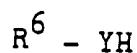
b) mit einer Verbindung der Formel



worin R^8 für Wasserstoff steht oder die für R^6 angegebenen Bedeutungen hat und Hal ein Halogenatom bedeutet, zu einer Verbindung der Formel umgesetzt

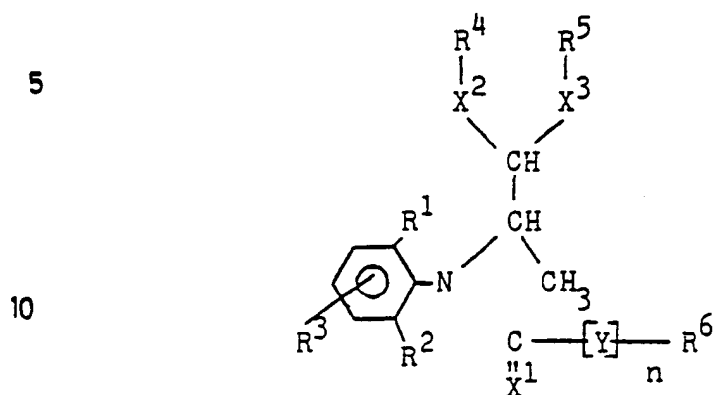


und dann die oben genannten Verbindungen der Formeln mit nucleophilen Verbindungen der Formel



worin Y und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Base, gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen -20 und $+100^\circ\text{C}$ umgesetzt.

7. Verfahren zur Herstellung eines 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopropanalacetal der Formel



worin

X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

n 0 oder 1,

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl,

R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

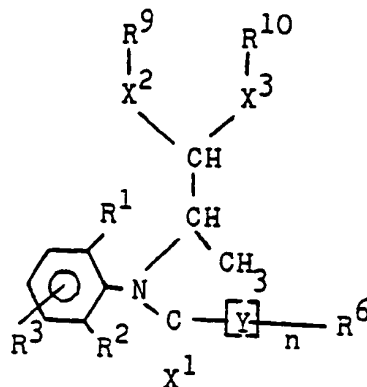
R^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylalkylreste bedeuten oder zusammen als Alkylengruppe Teil eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes sind,

R^6 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylrest mit Ausnahme des Chlormethylrestes und

R^7 Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet,

dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel



10 worin R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , X^1 , X^2 , X^3 , Y und n die oben
 15 genannten Bedeutungen haben und R^9 und R^{10} unabhängig
 voneinander gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder
 Arylalkylreste bedeuten, mit geeigneten 1,2- oder
 1,3-Diolen, -Dithiolen oder -Mercaptoalkoholen bei
 20 Temperaturen zwischen 0 und 120°C zu cyclischen
 Acetalen gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs-
 oder Verdünnungsmittels und gegebenenfalls unter
 Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen
 zwischen 0 und 120°C umacetalisiert.

- 25 8. Fungizid, enthaltend ein 2-(N-Aryl-, N-acyl)-aminopro-
 panalacetal ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 2-(N-2',6'-Dimethylphenyl-, N-methoxyacetyl)-aminopro-
 panaldimethylacetal, 2-(N-2',6'-Dimethylphenyl-,
 N-furan-2"-carbonyl)-aminopropanaldimethylacetal,
 2-Methoxyessigsäure-N-(1-(1,3-dioxolan-2-yl)-ethyl)-2
 30 ',6'-dimethylanilid, Furan-2-carbonsäure-N-(1-(1,3-di-
 oxolan-2-yl)-ethyl)-2',6'-dimethylanilid und 2-Me-
 thoxyessigsäure-N-(1-(5-methyl-5-phenyl-1,3-dioxan-2-
 yl)-ethyl)-2',6'-dimethylanilid.

Europäisches Patentamt
P.B. 5818

5. 8. 1980

2280 HV Rijswijk (ZH)

Niederlande

PAT-LIZ WNP/PP
Dr. Schweiß/ro
Tel. (0621)607210
Telex 4 64 762

O.Z. 33 867 - Anmelde-Nr. 80102417.5
Antrag gemäß Regel 88 auf Berichtigung von offensichtlichen
Schreibfehlern

Wir beantragen hiermit auf der Seite 51 in Zeile 8 nach "Schwefel,"
einzusetzen "Y Sauerstoff, Schwefel oder NR⁷",
auf Seite 52 in Zeile 8 nach "Schwefel, einzusetzen "Y Sauerstoff,
Schwefel oder NR⁷",
Seite 53 in Zeile 8 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff,
Schwefel oder NR⁷",
Seite 54 in Zeile 8 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff,
Schwefel oder NR⁷",
Seite 55 in Zeile 8 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff,
Schwefel oder NR⁷",
Seite 56 in Zeile 3 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff,
Schwefel oder NR⁷",
Seite 58 in Zeile 8 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff,
Schwefel oder NR⁷",
Seite 61 in Zeile 8 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff,
Schwefel oder NR⁷",
Seite 65 in Zeile 8 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff,
Schwefel oder NR⁷",
Seite 66 in Zeile 9 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff,
Schwefel oder NR⁷",

die Berichtigung wird stattgegeben,
 Haag, den 5. September 1980


Eingangsstelle

Telefon (06 21) 60-1 (Vermittlung)
Telex 4 64 811 basf d (Zentrale)
Telegramme: BASF Ludwigshafenrhein

Bankverbindung: Landeszentralbank
6700 Ludwigshafen, Girokonto 545 07300
(BLZ 545 000 00)

Sitz der Gesellschaft: D-6700 Ludwigshafen
Aufsichtsratsvorsitzender Bernhard Timm
Vorstand: Matthias Seefelder, Vorsitzender,
Hans Moell, stellv. Vorsitzender;
Hans Albers; Ernst Denzel;
Erich Menkel, Wolfgang Jentzsch,
Horst Pommer, Karl August Welten,
Herbert Willersinn, Hans Joachim Witt
Registergericht: Amtsgericht Ludwigshafen.

Europäisches Patentamt

Seite 2

O.Z. 33 867

Seite 67 in Zeile 8 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff, Schwefel oder NR⁷,"

Seite 68 in Zeile 8 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff, Schwefel oder NR⁷,"

Seite 69 in Zeile 8 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff, Schwefel oder NR⁷,"

Seite 72 in Zeile 8 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff, Schwefel oder NR⁷,"

Seite 74 in Zeile 8 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff, Schwefel oder NR⁷,"

Seite 76 in Zeile 12 nach "Schwefel," einzusetzen "Y Sauerstoff, Schwefel oder NR⁷,".

BASF Aktiengesellschaft

i. V. Schweiß
ppa. Bokelmann

ppa. Bokelmann

i. V. Schweiß

Telefon (06 21) 60-1 (Vermittlung)
Telex 4 64 811 basf d (Zentrale)
Telegramme: BASF Ludwigshafenrhein

Bankverbindung: Landeszentralbank
6700 Ludwigshafen, Girokonto 545 07300
(BLZ 545 000 00)

Sitz der Gesellschaft: D-6700 Ludwigshafen
Aufsichtsratsvorsitzender: Bernhard Timm
Vorstand: Mathias Seefelder, Vorsitzender;
Hans Moell, stellv. Vorsitzender;
Hans Albers; Ernst Denzel;
Erich Henkel; Wolfgang Jentzsch;
Horst Pommer; Karl August Wetjen;
Herbert Willersinn; Hans Joachim Witt
Registergericht: Amtsgericht Ludwigshafen,
Eintragsnummer HRB 2000



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0019745

EP 80102417.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch		
A	CH - A - 591 805 (CIBA-GEIGY AG) + Spalten 1,5,6; Beispiele 1-3 + --	1-5,6a	A 01 N 37/22 A 01 N 43/00 A 01 N 47/20 A 01 N 47/30 A 01 N 53/00 C 07 C 103/38 C 07 C 103/50 C 07 C 103/60 C 07 C 103/737 C 07 C 125/065 C 07 C 125/067 C 07 C 127/19 C 07 C 155/02 C 07 D 521/00	
	AT - B - 325 889 (NEHEZVEGYIPARI KUTATO INTEZET) --			
	CH - A - 597 757 (CIBA-GEIGY AG) + Spalten 1,3,25-27 + --	1-5,6a, 7b,8b		
	US - A - 4 147 792 (WALTER KUNZ et al.) (03-04-1979) + Spalten 1-4,13-15 + --	1-5,6a, 7b,8b		
	AT - B - 318 295 (BAYER AKTIEN-GESELLSCHAFT) + Seiten 1-6 + --	1-5		
	DE - A1 - 2 724 786 (SCHERING AG) + Seiten 7-12 + --	1-5,6a		
	DE - A1 - 2 903 612 (MONTEDISON) (09-08-1979) + Seiten 10-12; Seite 15, Verb. Nr. 5; Seite 29, Verb.Nr. 33; Seite 41, Beispiel 11 + & BE-A - 873 908 (02-08-1979) & FR-A1-2 416 216 (31-08-1979) & GB-A -2 023 132 (28-12-1979) & LU-A - 80 852 (07-09-1979) --	1-5,6a		
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
				A 01 N 37/00 A 01 N 43/00 A 01 N 47/00 A 01 N 53/00 C 07 C 103/00 C 07 C 125/00 C 07 C 127/00 C 07 C 155/00 C 07 D 249/00 C 07 D 261/00 C 07 D 307/00 C 07 D 333/00 C 07 D 521/00
				KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer		
WIEN	17-07-1980	HLAVA		

EPA form 1503.1 05.78



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0019745
Nummer der Anmeldung

EP 80102417.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) 3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>CH - A - 606 028</u> (CIBA-GEIGY AG) + Gesamt + --	1-5, 6a	
	<u>CH - A - 606 029</u> (CIBA-GEIGY AG) + Gesamt + ----	1-5, 6a	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) X 3

EPA Form 1503.2 06.78